Ueber die

o-Oxyphenylessigsäure

und ihre Derivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

k. b. Ludwigs-Maximilians-Universität München

vorgelegt

von

Paul Fritsch,
aus Oels in Schlesien.

Erlangen 1888.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Ueber die

o-Oxyphenylessigsäure

und ihre Derivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

k. b. Ludwigs-Maximilians-Universität München

vorgelegt

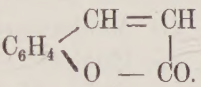
von

Paul Fritsch,
aus Oels in Schlesien.

Erlangen 1888.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

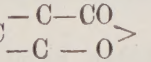
Herrn Prof. Dr. A. v. Baeyer, meinem hochverehrten Lehrer, auf dessen Anregung und unter dessen Leitung ich die vorliegende Arbeit ausführte, gestatte ich mir hiermit meinen wärmsten Dank auszusprechen.

In der aromatischen Reihe ist seit langer Zeit ein Körper — das Cumarin — bekannt, von dem man gegenwärtig durch Fittig's Untersuchungen weiss, dass es die Constitution eines Lactons hat. Synthetisch wurde es zuerst von Perkin[1]) aus Salicylaldehyd und Essigsäurdeanhydrid dargestellt. Fittig[2]) gab ihm dann die Constitutionsformel



Analoge Körper mit derselben oder einer ähnlichen Ringschliessung kannte man in Fettreihe nicht. Im Laufe seiner Untersuchungen über die ungesättigten Säuren kam Fittig zu dem interessanten Resultat, dass diese Ringschliessung immer dann eintritt, wenn in einer Oxysäure die Hydroxylgruppe mit dritten C-atom, vom Carboxyl an gerechnet, verbunden ist, oder wenn Hydroxyl zum Carboxyl sich in der sogenannten γ-Stellung befindet.

Eine von Erlenmeyer[3]) kurz vorher ausgesprochene Vermuthung, dass die Existenzfähigkeit solcher ätherartigen Anhydride bedingt sei durch das Vorhandensein der Gruppe



erfuhr dadurch ihre Bestätigung.

Fittig hat dieser Körperklasse den Namen „Lactone" gegeben. Er hat dann ein reichliches experimentelles Be-

---

1) Ann. Chem. Pharm. 147, 229.
2) Ann. Chem. Pharm. 153, 360.
3) Ber. d. d. chem. G. XIII, 305.

weismaterial für die Richtigkeit seiner Ansicht beigebracht und hat ferner gefunden, dass die Lactonbildung nicht nur auf die γ-Oxysäuren beschränkt ist, sondern dass sie auch dann noch eintritt, wenn die Hydroxylgruppe zur Carboxylgruppe in der δ-Stellung steht, und dass das Verhalten dieser δ-Lactone keine erheblichen Abweichungen von dem der γ-Lactone zeigt.

Die von Fittig neu dargestellten und eingehend studirten Lactone gehören durchgängig Säuren der Fettreihe oder solchen aromatischen Säuren an, wo die Lactonbildung in der Seitenkette stattgefunden hat. Es sind jedoch auch Lactone aromatischer Oxysäuren bekannt, bei welchen zwei in Orthostellung befindliche C-atome des Benzolkerns an der Bildung des Lactonringes theilgenommen haben. Dazu gehören das Cumarin, das Anhydrid der Melilotsäure, das Phtalid und dessen Abkömmlinge — die Phtaleïne.

Das Cumarin weicht in seinem Verhalten weit ab von dem der übrigen Lactone, weniger das Lacton der Melilotsäure; diese beiden Körper repräsentiren die δ-Lactone der aromatischen Reihe. Von γ-Lactonen ist nur das Phtalid mit seinen Derivaten bekannt, welches grosse Analogie mit den γ-Lactonen der Fettreihe aufweisst. Das niedere Homologe des δ-Lactons der Melilotsäure, das entsprechende γ-Lacton, ist nicht bekannt. Die vorliegende Arbeit theilt die Darstellung desselben, des

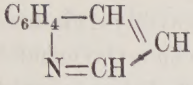
Lactons der o-Oxyphenylessigsäure

mit, eine Aufgabe, welche auch deswegen interessant erscheinen musste, weil dieser Körper in gewisser Beziehung zur Indolgruppe steht.

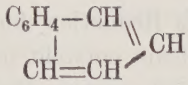
Vor einiger Zeit haben Bayer und Perkin jun.[1]) vorläufige Mittheilung über eine Arbeit gegeben, welche die Darstellung eines Kohlenwasserstoffs zum Zweck hat, der zum Indol in derselben Beziehung steht, wie Naphtalin zum Chinolin:

---

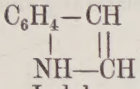
1) Ber. d. d. chem. G. XVII, 122.



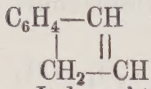
Chinolin



Naphtalin

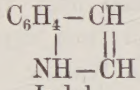


Indol

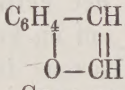


Indonaphten

Von entsprechenden Oxyderivaten ist zunächst ein Körper bekannt, welcher, falls die ihm von Fittig und Ebert[1]) mit Vorbehalt gegebene Formel richtig ist, durchaus dem Indol entsprechen würde:

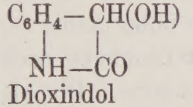


Indol

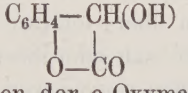


Cumaron

Ein dem Dioxindol correspondirender Körper ist von Plöchl[2]) dargestellt worden:



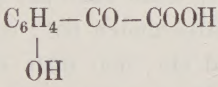
Dioxindol



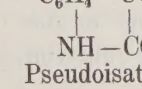
Lacton der o-Oxymandelsäure.

Die vorliegende Arbeit geht aus von der o-Amidophenylglyorylsäure oder Isatinsäure.

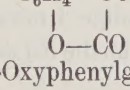
Durch die Diazoverbindung derselben gelangt man zur o-Oxyphenylglyoxlsäure



Ihr Lacton, zu dessen Darstellung keine Versuche unternommen wurden, würde dem Pseudoisatin, der labilen Form des Isatin's, entsprechen:



Pseudoisatin

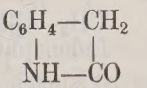


Lacton der o-Oxyphenylglyoxylsäure.

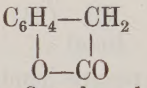
1) Ann. Cham. Pharm. 216, 171.

2) Ber. d. d. chem. G. XIV, 1317.

Durch Reduktion der o-Oxyphenylglyoxylsäure mit Natriumamalgam entsteht die Plöchl'sche o-Oxymandelsäure und daraus durch weitere Reduktion mit Jodwasserstoffsäure die o-Oxyphenylessigsäure, deren Lacton vollständig dem Oxindol entspricht;



Oxindol



Lacton der o-Oxyphenylessigsäure.

Inwieweit die Eigenschaften dieses Lactons, inwieweit überhaupt die Eigenschaften der aromatischen Lactone mit denjenigen der Fettreihe übereinstimmen oder von ihnen abweichen, soll im Folgenden kurz besprochen werden.

Die γ-Lactone der Fettreihe sind in Wasser leicht lösliche und mit Wasserdämpfen unverändert flüchtige Körper; beim Kochen mit Carbonaten gehen sie langsam, beim Kochen mit Barythydrat oder Alkalien leicht in die entsprechenden Oxysäuren über; letztere sind sehr unbeständig; schon beim Stehen für sich oder ihrer wässrigen Lösungen, noch schneller beim Kochen regeneriren sie die Lactone. Die gleiche Umwandlung erleiden sie, wenn man sie aus ihren Salzen durch Mineralsäuren abzuschneiden sucht.

Fittig[1]) nahm anfangs an, dass die Umwandlung der Oxysäuren in Lactone beim Kochen stets eine vollständige sei; später hat er gefunden[2]), dass umgekehrt die Lactone beim Kochen mit Wasser stets saure Reaktion annehmen, ein Beweis, dass eine, wenn auch nur partielle, Umwandlung in die Oxysäuren stattgefunden hat; es tritt schliesslich ein Gleichgewichtszustand ein, den man nach der einen oder andern Seite hin leicht wieder aufheben kann. Zusatz von Mineralsäure verhindert die Ueberführung des Lactons in die Oxysäure, Zusatz eines Carbonats, wodurch die gebildete Säure vor dem Zerfall geschützt wird, bewirkt schliesslich die vollständige Umwandlung des Lactons in die Oxysäure.

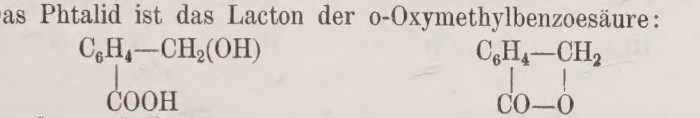
Was nun die δ-Lactone der Fettreihe anbetrifft, so glaubte

1) Ann. Chem. Pharm. 208, 113.
2) Ber. d. d. chem. G. XVI, 373.

Fittig anfangs einen bedeutenden Unterschied zwischen ihrem Verhalten und dem der γ-Lactone erkannt zu haben. Er bemerkte, dass ihre Lösung in Wasser schon beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit saure Reaktion annimmt, welche beim Kochen nicht verschwindet, im Gegentheil noch rascher eintritt.

Nachdem er aber gefunden hatte, dass auch die γ-Lactone beim Kochen mit Wasser eine partielle Umwandlung in die Oxysäuren erleiden, erklärte er selbst[1]), dass der Unterschied zwischen γ und δ-Lactonen kein erheblicher sei.

In der aromatischen Reihe war als Repräsentant der γ-Lactone bisher nur das Phtalid und die Phtaleïne bekannt. Das Phtalid ist das Lacton der o-Oxymethylbenzoesäure:



o-Oxymethylbenzoesäure — Phtalid.

Es ist ein ausserordentlich beständiger Körper; erst durch Kochen mit Alkalien wird es in die zugehörige Säure übergeführt; umgekehrt verwandelt sich die Säure durch Erhitzen über den Schmelzpunkt oder durch Kochen mit Wasser sehr leicht in das Lacton. Von den Derivaten des Phtalid's — Phenolphtaleïn und Besorcimphtaleïn — sind die entsprechenden Säuren in freiem Zustande überhaupt nicht bekannt.

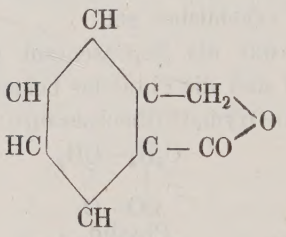
Wir finden demnach bei diesem aromatischen Lacton die von Fittig hervorgehobenen Eigenschaften der Beständigkeit der Lactone noch viel schärfer ausgeprägt, als bei denen der Fettreihe, und man muss wohl annehmen, dass die erhöhte Beständigkeit derjenigen aromatischen γ-Lactone, welche eine dem Phtalid analoge Constitution haben, dadurch hervorgerufen wird, dass zwei C-atome des Benzolringes in den Lactonring eingetreten sind.

Ein neuer Repräsentant der aromatischen γ-Lactone ist das von mir dargestellte Lacton der o-Oxyphenylessigsäure, welches mit dem Phtalid isomer ist. Während aber das Phtalid die spezifischen Eigenschaften der γ-Lactone in noch

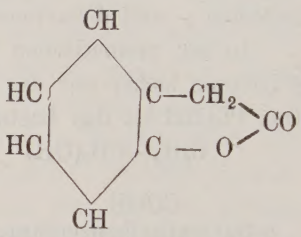
1) Ber. d. d. chem. H. XVI, 373.

höherem Grade zeigte, als die der Fettreihe, sehen wir hier den entgegengesetzten Fall: das neue γ-Lacton und ganz ebenso das Lacton der Melilotsäure, welche in ihrem Verhalten fast vollständig übereinstimmen, zeigen geringere Beständigkeit, als die zugehörigen Säuren; bei jenem ist die Säure, bei diesen das Lacton die labile Form.

Das verschiedene Verhalten der beiden isomeren Körper steht jedenfalls in nahem Zusammenhange mit ihrer Constitution:



Phtalid



Lacton der o-Oxyphenylessigsäure.

Ersteres ist das Lacton einer Alkoholsäure, letzteres das einer Phenolsäure.

Bei den γ-Lactonen der Fettreihe genügt ein Zusatz verdünnter Mineralsäure, um die Oxysäuren beim Kochen mit Wasser vollständig in Lactone überzuführen, bezw. ihre Rückbildung aus den Lactonen beim Kochen derselben mit Wasser zu verhindern. Die o-Oxyphenylessigsäure wird beim Kochen mit Mineralsäuren nur partiell in ihr Lacton verwandelt; zur vollständigen Umwandlung in dasselbe muss man die Säure destilliren; beim Stehen an der Luft zieht es wieder Feuchtigkeit an; beim Kochen mit Wasser wird es nicht wie die Lactone der Fettreihe nur theilweise, sondern vollständig in die Säure verwandelt.

Was nun die δ-Lactone der aromatischen Reihe anbetrifft, so kennen wir als Vertreter derselben nur das Lacton der Melilotsäure und das Cumarin; ersteres zeigt in seinem Verhalten, wie bereits erwähnt, fast vollständige Uebereinstimmung mit dem Lacton der o-Oxyphenylessigsäure.

o-Oxyhenylglyoxylsäure

$$\begin{array}{l} C_6H_4-CO-COOH \\ \quad | \\ \quad OH \end{array} \qquad + H_2O$$

Bekanntlich besitzen wir in den Diazoverbindungen ein ausgezeichnetes Mittel, die Amidogruppe eines aromatischen Körpers durch Hydroxyl oder Wasserstoff zu ersetzen. Um die o-Oxyphenylglyoxylsäure zu gewinnen, wäre daher der einfachste Weg offenbar der: die Amidophenylglyoxylsäure oder Isatinsäure

$$\begin{array}{l} C_6H_4-CO-COOH \\ \quad | \\ \quad XH_2 \end{array}$$

mittelst salpetriger Säure in die Diazoverbindung überzuführen und letztere durch Kochen mit Wasser zu zerlegen. Da die Isatinsäure sich aber nur schwer isoliren lässt und im freien Zustand wiederum grosse Neigung zeigt sich unter Wasserabspaltung in ihr Lactim — das Isatin — zu verwandeln, musste ein anderer Weg eingeschlagen werden. Die Diazotirung gelingt nun sehr gut, wenn man die Isatinsäure im Moment ihrer Entstehung der Einwirkung der salpetrigen Säure zugänglich macht.

Die Lösungen von Isatin in etwas überschüssigem Alkali und von einer äquivalenten Menge Natriumnitrit in Wasser werden kalt gemischt, durch Eiswasser abgekühlt und in überschüssige, ebenfalls gut gekühlte verdünnte Schwefelsäure langsam einfliessen gelassen. Die so erhaltene Lösung von o-Diazophenylglyoxylsäure

$$\begin{array}{l} C_6H_4-CO-COOH \\ \quad | \\ \quad N=N.OH \end{array}$$

erwärmt man ganz allmälig auf etwa 60°, wobei reichliche Stickstoffentwicklung eintritt; es scheidet sich etwas Harz ab, von dem nach dem Erkalten abfiltrirt. Einige Male wurde bei dieser Operation noch eine geringe Menge eines zähflüssigen, in Wasser unlöslichen Oeles erhalten, welches wohl durch eine weitere Einwirkung der salpetrigen Säure entstanden sein mochte; einmaliges Schütteln der wässrigen Lösung mit Thierkohle genügte, um dasselbe zu entfernen.

Der ätherische Auszug hinterlässt nach dem Abdestilliren des Aethers ein dickflüssiges, dunkelroth gefärbtes Oel, welches nach längerem Stehen, schneller beim Reiben der Gefässwandung mit einem Glasstab, crystallinisch erstarrt.

Zur Gewinnung der o-Oxymandelsäure wird die nach dem Abdestilliren des Aethers als Oel zurückbleibende Säure in Soda gelöst und mit Natriumamalgam versetzt.

Um die o-Oxyphenglyoxylsäure selbst in möglichst reinem Zustande zu erhalten, habe ich das Verfahren in folgender Weise modificirt:

Bei der Diazotirung wurde etwas weniger $NaNO_2$ angewandt, als berechnet war; die ätherische Lösung der Säure wurde auf frisch gefällten kohlensauren Baryt, der in einem Kolben mit Wasser zu einem Brei angerührt war, gegossen und auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gelinde erwärmt, bis die CO_2entwicklung aufgehört hatte. Der Aether wurde abgegossen und der Kolbeninhalt so lange mit Aether ausgezogen, bis derselbe nicht mehr Isatin aufnahm, was an dem Nichteintreten der Indopheninreaktion erkannt wurde. Der Rückstand wurde dann mit siedendem Wasser mehrmals ausgezogen und die Lösung des erhaltenen Baryumsalzes auf dem Wasserbade eingeengt. Bei genügender Concentration bedeckt sich die Oberfläche mit einer Crystallhaut; man lässt erkalten, filtrirt das ausgeschiedene Baryumsalz ab und dampft weiter ein. Es gelingt so sehr gut etwaige Salicylsäure zu entfernen, da ihr Baryumsalz leicht löslich ist, während das der o-Oxyphenylglycylsäure schwer löslich ist. Das ausgewaschene Salz wurde in siedendem Wasser gelöst, filtrirt, etwas abgekühlt und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt.

Der ätherische Auszug hinterliess nach dem Abdestilliren des Aethers ein röthlich gefärbtes Oel, welches beim Berühren mit einer Spur fester Säure rasch erstarrte. Nach dem Trocknen auf einem Thonteller hinterblieb die Säure als eine hellgelb gefärbte, fettglänzende amorphe Masse. Die Analyse der aus reinem Aether umcrystallisirten und im Vacuum getrockneten Säure ergab folgende Zahlen:

0,2572 gr Substanz gaben 0,4997 gr CO_2 und 0,1013 gr H_2O.

Berechnet für $C_8H_6O_4$			Gefunden
C_8	96	57,83	51,96
H_6	6	3,62	4,37
O_4	64	38,55	
	166	100,00	

Das Ergebniss der Analyse stand demnach im Widerspruch mit der angenommenen Zusammensetzung der Substanz; es passt indess ziemlich gut auf die Formel $C_8H_6O_4 + H_2O$

Berechnet für $C_8H_8O_5$			Gefunden
C_8	96	52,17	51,96
H_8	8	4,35	4,37
O_5	80	43,48	
	184	100,00	

Dass die Säure Crystallwasser enthalten sollte, ist wohl nicht anzunehmen; eher lässt sich der Wassergehalt vielleicht in dem Sinne deuten, dass dasselbe, wie bei der Glyoxyl- und Mesoxalsäure sogenanntes Constitutionswasser sei, und dass dann die Säure

o-Oxyphenyldioxyessigsäure $C_6H_4(OH)—C(OH)_2—COOH$ sei.

Das später erwähnte Ba-salz ist nach der Formel

$C_6H_4(OH)—CO—COO\,ba$ zusammengesetzt.

Sie schmilzt unregelmässig bei 36–41°, ist schwer löslich in kaltem Wasser und in Ligroïn, leicht in heissem Wasser, in Alkohol, Aether, Chloroform; in wenig Benzol gelöst und mit Ligroïn versetzt, hinterbleibt sie nach dem Verdunsten der Lösungsmittel in concentrisch gruppirten

gelben Nadeln. Der wässrigen Lösung wird sie sehr leicht durch Aether entzogen; mit Benzol und concentrirter Schwefelsäure geschüttelt tritt dieselbe charakteristische Violettfärbung ein wie beim Isatin; Eisenchlorid ertheilt der wässrigen Lösung eine violettrothe Färbung.

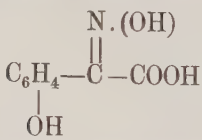
Baryumsalz.

Zur Analyse wurde das Salz verwandt, dessen Darstellung behufs Reingewinnung der Säure schon oben beschrieben ist. Bei 100° getrocknet fand keine Gewichtsabnahme statt. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1013 gr Substanz gaben 0,0507 gr $BaSO_4$

Berechnet für $C_{16}H_{10}O_8Ba$		Gefunden
Ba	29,34	29,43

o-Oxyphenylisonitrosoessigsäure.



1 Molekül o-Oxyphenylglyoxylsäure und 1 Molekül salzsaures Hydroxylamin werden in der berechneten Menge Soda gelöst und ihre Lösungen in der Kälte gemischt. Nach etwa eintägigem Stehen wurde die alkalische Flüssigkeit zunächst einige Male mit Aether extrahirt; nach dem Abdestilliren des Aethers blieb eine crystallinische Substanz zurück, die ich nicht weiter untersuchte; die alkalische Lösung wurde dann angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt, nach dessen Verdunsten ein dickflüssiges Oel hinterblieb, das nach kurzer Zeit zu einer crystallinischen Masse erstarrte. Die so erhaltene Säure ist gelblich gefärbt; durch mehrmaliges Ausbreiten auf einem Thonteller bekommt man sie vollkommen weiss; sie wurde mit Chloroform, worin sie schwer löslich ist, gewaschen und aus reinem Aether umcrystallisirt.

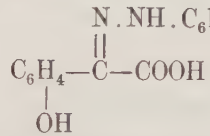
Die im Vacuum getrocknete Säure ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

I) 0,2543 gr Substanz ergaben 0,4928 gr CO_2 u. 0,093 gr H_2O
II) 0,2282 „ „ „ 0,4438 „ „ „ 0,0838 „ „
III) 0,1714 „ „ „ 12,5 ccm N.

	Berechnet für $C_8H_7NO_4$		Gefunden		
			I	II	III
C_8	96	53,04	53,04	53,04	—
H_7	7	3,87	4,075	4,078	—
N	14	7,73	—	—	8,06
O_4	64	35,36			
	181	100,00			

Die Säure schmilzt bei etwa 144° unter Gasentwicklung; sie ist unlöslich in Ligroïn, schwer löslich in kaltem Wasser und in Chloroform, leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether. Eisenchlorid ertheilt der wässrigen Lösung eine blutrothe Färbung.

Phenylhydrazin-o-Oxyphenylglyoxylsäure.



Emil Fischer hat bekanntlich das Phenylhydrazin als analytisches Reagens auf Aldehyde und Ketone in Vorschlag gebracht; da die entstehenden Condensationsprodukte meist in Wasser unlöslich oder doch wenigstens sehr schwer löslich sind und daher auch noch bei grosser Verdünnung nntstehen, so ist dieses Reagens für die Erkennung der Aldehyde und Ketone ungleich wichtiger als Hydroxylamin.

Zur Darstellung des Condensationsproduktes verfuhr ich folgendermassen:

Ein Molekül o-Oxyphenylglyorylsäure wurde in Soda gelöst, mit einem geringen Ueberschuss der Hydrazinlösung (1 Theil salzsaures Phenylhydrazin, $1^1/_2$ Theile cryst. essigsaures Natron und 10 Theile Wasser) versetzt und etwas Essigsäure zugegeben, bis eine milchige, gelbe Trübung der Flüssigkeit eintrat. Nach etwa zwölfstängigem Stehen hatte sich am Boden des Gefässes eine schwierige Masse abge-

setzt, die durch Filtration entfernt wurde; auf Zusatz von Mineralsäure entstand jetzt sofort ein dicker, gelber Niederschlag, der filtrirt, getrocknet und aus heisser Essigsäure umcrystallisirt wurde. Man erhält so die Hydrazinverbindung in gelblich gefärbten Nadeln, deren Analyse folgendes Resultat ergab:

I) 0,1543 gr Substanz gaben 0,3711 gr CO_2 u 0,0683 gr H_2O
II) 0,1715 „ „ „ 17,5 ccm N.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O_3$		Gefunden	
			I	II
C_{14}	168	65,62	65,59	—
H_{12}	12	4,69	4,92	—
N_2	28	10,94	—	11,44
O_3	48	18,75		
	256	100,00		

Die Säure schmilzt bei etwa 148° unter Gasentwicklung; sie ist unlöslich in kaltem, schwer löslich in siedendem Wasser, schwer löslich in kalter, leicht in heisser Essigsäure und in Aether.

o-Oxymandelsäure.

$$C_6H_4-CH(OH)-COOH$$
$$\quad\quad|$$
$$\quad\quad OH.$$

Diese Säure ist bereits von Plöchl[1]) dargestellt worden; er erhielt sie durch Verseifung des aus Salicylaldehyd und Blausäure gebildeten Cyanid's mit Salzsäure. Ich habe sie durch Reduktion der o-Oxyphenylglyoxylsäure gewonnen.

Das geeignetste Reduktionsmittel ist Natriumamalgam. Zinkstaub und Natronlauge haben sich nicht bewährt; die Ausbeute war dann eine ziemlich geringe.

Die rohe, ölige o-Oxyphenylglyoxylsäure wurde in Soda gelöst, unter Abkühlung mit Natriumamalgam versetzt und einige Zeit stehen gelassen; das Ende der Reduktion erkennt man am sichersten an dem Verschwinden der Indopheninreaktion.

---

1) Ber. d. d. chem. G. XIV, 1317.

Die o-Oxymandelsäure lässt sich der sauer gemachten Flüssigkeit nur sehr schwer durch Aether entziehen; selbst nach zehn- bis zwölfmaligen Ausschütteln ist in der wässrigen Lösung noch eine nicht unbeträchtliche Menge Säure enthalten; es wurde deshalb folgendes Verfahren eingeschlagen:

Die vom Quecksilber abgegossene Flüssigkeit, die sehr stark alkalisch ist, wurde mit Kohlendioxyd gesättigt und eingedampft. Der Rückstand wurde in einem Kolben am Rückflusskühler mit Aether übergossen und langsam starke Salzsäure zugefügt; die ätherische Lösung wurde abgegossen und das Extrahiren mit Aether unter gutem Schütteln des Kolbens noch einige Male wiederholt. Nach dem Abdestilliren des Aether's hinterbleibt die o-Oxymandelsäure als nicht crystallisirbarer Syrup. Die Ausbeute ist bei diesem Verfahren eine fast quantitative.

o-Oxyphenylessigsäure.

Unter diesem Namen haben bereits Will und Laubenheimer[1]) eine aus dem Sinalbin, dem Glycosid des weissen Senfsamens, erhaltene Säure beschrieben. Das myronsaure Kalium, welches das Glycosid des schwarzen Senf's enthält, gibt bekanntlich mit Silbernitrat eine Silberverbindung, welche die Elemente des Allylsenfoel's und des schwefelsauren Silbers enthält

$$C_4H_5NAg_2S_2O_4 = C_3H_5 . N:CS + Ag_2SO_4;$$

wird diese Verbindung durch Schwefelwasserstoff zersetzt. so entsteht unter Schwefelabscheidung Allylcyanid:

$$C_4H_5NAg_2S_2O_4 + H_2S = C_3H_5 . CN + Ag_2S + S + H_2SO_4.$$

Ganz ebenso erhält man durch Zersetzung der Silberverbindung des Sinalbin's mit Schwefelwasserstoff ein Cyanid $(C_7H_7O).CN$, welches beim Kochen mit Alkalien in eine Säure $(C_7H_7O).COOH$ verwandelt wird. Durch Erhitzen des Kalk-

1) Ann. Chem. Pharm. 199, 150.

salzes dieser Säure mit Kalk haben W. und L. ein nach Kresol riechendes Oel erhalten, welches beim Schmelzen mit Aetznatron eine Säure gab, deren wässrige Lösung, mit Eisenchlorid versetzt, die charakteristische Violettfärbung der Salicylsäure zeigte. Hieraus haben die Genannten geschlossen, dass die untersuchte Säure o-Oxyphenylessigsäure gewesen sei. Die beigefügten Analysen der Säure, sowie ihrer Salze stimmen auf die Formel $C_8H_8O_3$; den Schmelzpunkt haben sie bei 144,5° gefunden; die wässrige Lösung der Säure soll durch Eisenchlorid erst gelblich, dann gelbbraun und schliesslich schwarz gefärbt werden.

Der Schmelzpunkt der von mir dargestellten o-Oxyphenylessigsäure liegt bei 137°; durch Eisenchlorid wird ihrer wässrigen Lösung genau dieselbe Violettfärbung ertheilt, wie der Salicylsäure; besonders letzterer Umstand muss starken Zweifel erregen, ob die von W. und L. erhaltene Säure wirklich o-Oxyphenylessigsäure gewesen sei.

Vor Kurzem hat auch H. Salkowski[1]) versucht diese Säure aus dem o-Nitrobenzylcyanid zu gewinnen, jedoch mit negativem Erfolg; er erwähnt dabei, dass er diesen Weg eingeschlagen habe, weil die Reduktion der o-Nitrophenylessigsäure sofort zu Oxindol führe und letzteres sich mit salpetriger Säure nicht diazotiren lasse, sondern damit Nitrosooxindol gebe. Ich will hierbei nicht unterlassen zu bemerken, dass mit Berücksichtigung der Modifikation, mittelst welcher es mir gelungen ist, das Isatin in o-Oxyphenylglyoxylsäure überzuführen — Einwirkung der salpetrigen Säure auf die Amidosäure im Moment ihres Freiwerdens —, jedenfalls auch die Umwandlung von Oxindol in o-Oxyphenylessigsäure sich würde erzielen lassen.

Ich habe die o-Oxyphenylessigsäure durch Reduktion der o-Oxymandelsäure mit Jodwasserstoffsäure dargestellt. Die beste Ausbeute wird erhalten, wenn man die o-Oxymandelsäure mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° einmal aufkocht; längeres Kochen erzeugt schmierige

1) Ber. d. d. chem. G. XVII, 504.

Produkte. Ich habe auch versucht, die Säure direkt aus der o-Oxyphenylglyoxylsäure zu gewinnen durch Einleiten von gasförmigen Jodwasserstoff in die mit etwas Wasser versetzte Säure und nachheriges Erwärmen auf 100°, durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor im geschlossenen Rohr auf 100°, aber immer mit negativem Erfolg; man bekommt so fast nur schmierige Produkte; ein besseres Resultat ergab die Reduktion mit Jodphosphor und Wasser. Am geeignetsten erwies sich, wie schon erwähnt, die Reduktion der o-Oxymandelsäure durch Aufkochen mit Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127°.

Man verdünnt dann mit Wasser, entfernt das ausgeschiedene Jod durch schweflige Säure und filtrirt von einer ziemlich beträchtlichen Menge ausgeschiedenen Harzes ab. Der ätherische Auszug hinterlässt nach dem Verdunsten des Aether's eine ölige Säure, welche bald crystallinisch erstarrt. Zur Reinigung verwandelt man sie am besten in das weiter unten zu beschreibende Lacton, löst dasselbe in Alkali auf und extrahirt nach dem Ansäuern mit Aether; nach den Verdunsten des letzteren hinterbleibt die Säure in Form farbloser Nadeln. Die Ausbeute lässt viel zu wünschen übrig. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

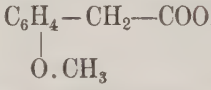
I) 0,1657 gr Substanz gaben 0,3825 gr CO_2 u. 0,0817 gr H_2O
II) 0,2122 „ „ „ 0,4879 „ „ „ 0,1049 „ „ .

	Berechnet für $C_8H_8O_3$		Gefunden	
			I	II
C_8	96	63,16	62,95	62,7
H_8	8	5,26	5,49	5,49
O_3	48	31,58		
	152	100,00		

Die Säure schmilzt bei 137°; so ist schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und wird der wässrigen Lösung durch Aether leicht entzogen. In überschüssigem Alkali gelöst, färbt sie sich beim Stehen an der Luft röthlich, schneller noch beim Erwärmen; extrahirt man dann nach dem Ansäuern mit Aether, so ist die Säure stets etwas gefärbt, und auch durch

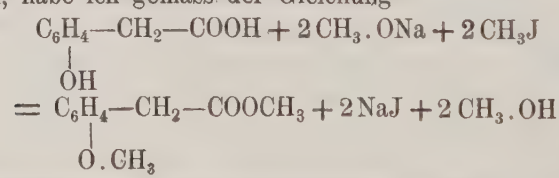
Kochen der wässrigen Lösung mit Thierkohle gelingt es nicht mehr, sie farblos zu erhalten. Eisenchlorid ertheilt der wässrigen Lösung der Säure dieselbe Violettfärbung wie der der Salicylsäure.

Methyl-o-oxyphenylessigsäure.



Um Phenolsäuren in Methyläthersäuren zu verwandeln, ist das übliche Verfahren das, dass man 1 Molekül Säure mit 2 Molekülen Aetzkali und 2 Molekülen Jodmethyl im geschlossenen Rohr auf etwa 120—140° erhitzt; dabei werden jedoch meist nur etwa 30—40 % der Säure methylirt, weil das gebildete Wasser bei der hohen Temperatur wieder verseifend wirkt.

Um den Aether der Methyl-o-oxyphenylessigsäure zu erhalten, habe ich gemäss der Gleichung



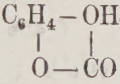
0,6 gr Natrium in wenig Methylalkohol gelöst, dazu eine Lösung von 1,5 gr o-Oxyphenylessigsäure in Methylalkohol und etwa 5 gr Jodmethyl gegeben und die Mischung zwei Stunden auf 100° im geschlossenen Rohr erhitzt. Ueberschüssiges Jodmethyl und Methylalkohol wurden dann abdestillirt und der Aether mit Wasser abgeschieden; nach mehrmaligem Waschen mit Wasser und verdünnter Natronlauge, wurde er mit concentrirter Natronlauge auf dem Wasserbad verseift, die alkalische Lösung zunächst ein paar Mal mit Aether ausgeschüttelt, dann angesäuert, wobei sich die Säure in Folge ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser schon zum Theil abscheidet, und mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterbleibt eine schön crystallisirende Säure, deren Analyse folgende Zahlen gab:

0,1839 gr Substanz gaben 0,4376 gr CO_2 und 0,1025 gr H_2O

Berechnet für $C_9H_{10}O_3$			Gefunden
C_9	108	65,06	64,9
H_{10}	10	6,02	6,2
O_3	48	28,92	
	166	100,00	

Die Säure schmilzt bei 120,5°, ist so gut wie unlöslich in kaltem Wasser, leichter löslich in siedendem, woraus sie beim Erkalten der Flüssigkeit sehr schön crystallisirt. Die wässrige Lösung gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Lacton der o-Oxyphenylessigsäure.



Dasselbe wurde durch Destillation der Säure aus dem Oelbade unter etwa 200 mm Druck dargestellt. Zunächst entweicht Wasserdampf, dann geht ein Oel über, welches nach einiger Zeit in der Vorlage erstarrt; im Destillationskölbchen bleibt ein geringer kohliger Rückstand. Zur Reinigung des Lacton's, namentlich zur Entfernung beigemengter Säure, deren Anwesenheit das schnelle Erstarren des Destillationsproduktes zuzuschreiben ist, wird die ätherische Lösung mit Sodalösung geschüttelt; nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein Oel, welches mit heissem Wasser (von etwa 80°) so lange geschüttelt wird, als das Filtrat davon nach dem Abkühlen sich noch milchig trübt. Bringt man in das fast erkaltete Filtrat etwas crystallisirtes Lacton und reibt mit einem Glasstab, so scheidet es sich nach ganz kurzer Zeit crystallinisch ab; indess nur die ersten Filtrate ergaben ein reines Produkt; das aus den späteren Filtraten abgeschiedene Lacton ist meist gelblich gefärbt, und man kann keine reine Säure daraus erhalten. Setzt man das Schütteln mit heissem Wasser zu lange fort oder kocht man, so wird der grösste Theil des Lacton's in Säure verwandelt. Das aus den ersten Filtraten abgeschiedene Lacton enthält stets eine grössere oder geringere Menge Säure beigemengt; zur Entfernung derselben wird die ätherische Lösung mit

Sodalösung geschüttelt; bringt man das Gefäss nach dem Verdunsten des Aether's ins Vacuum, so tritt selbst nach mehrtägigem Stehen keine Crystallisation ein; gibt man aber eine Spur eines Cryställchens dazu, so erstarrt die syrupartige Masse sofort; man erhält das Lacton so in grossen, rautenförmigen Tafeln. Setzt man zur heissen wässrigen Lösung desselben soviel warmes Wasser, dass bei etwa 40–50° keine milchige Trübung entsteht, so scheiden sich nach einigen Stehen grosse federbartartige, farblose Crystallaggregate ab.

I) 0,2147 gr Substanz gaben 0,5619 gr CO_2 und 0,0893 gr H_2O
II) 0,169 „ „ „ 0,4412 „ „ „ 0,0712 „ „
III) 0,1804 „ „ „ 0,456 „ „ „ 0,0747 „ „

Berechnet für $C_8H_6O_2$			Gefunden		
			I	II	III
C_8	96	71,64	71,38	71,18	68,96
H_6	6	4,48	4,61	4,68	4,60
O_2	32	23,88			
	134	100,00			

Dass in den Analysen II und III der Kohlenstoffgehalt zu niedrig gefunden wurde, ist wohl darauf zurückzuführen, dass das analysirte Lacton nicht frei von Säure war. Das Lacton schmilzt bei 49° und siedet bei 236—238°; es riecht cumarinartig, ist unlöslich in kaltem Wasser, bei raschem Kochen wird ein Theil gelöst, der sich beim Abkühlen in farblosen Oeltröpfchen wieder abscheidet; an der Luft zieht es rasch Feuchtigkeit an und verwandelt sich in die Säure. Beim anhaltenden Kochen mit Wasser geht es nach kurzer Zeit vollständig in die Säure über; Auflösung in Alkalien bewirkt diese Umwandlung sofort.